

PATENTANWÄLTE WILCKEN & LAUFER

DR. HUGO WILCKEN · DIPL.-ING. THOMAS WILCKEN · DIPL.-CHEM. DR. WOLFGANG LAUFER
LÜBECK LÜBECK MÜNCHEN

2523051

Nippon Gohsei Kagaku Kogyo Kabushiki Kaisha

40-4, Kamiyama-cho, Kita-ku

Osaka-shi (Japan)

Wässrige Harzmischung

Die Erfindung betrifft eine wässrige Harzmischung, die aus einer Emulsion und einem wasserlöslichen polymeren Material besteht.

Es ist bekannt, daß eine Mischung aus einer wässrigen Emulsion eines Acrylpolymeren oder eines Butadienpolymeren und einem wasserlöslichen polymeren Material wie beispielsweise Polyvinylalkohol oder Stärke als klares Überzugs- bzw. Beschichtungsmaterial für Wasser, als ein Bindemittel für Pigmentüberzüge, als Behandlungsmittel für faserartige Materialien, als Klebstoff, als Klebrigmacher, Farbe oder Brech- bzw. Formmasse für Fasern und Filme bzw. Folien verwendet wird. Aufgrund des Mischungsverhältnisses

509849/1005 - 2 -

- 2 -

- 2 -

ist es möglich, die Qualität der Emulsion oder des polymeren Materials zu verbessern. Beispielsweise kann durch Zusatz von Polyvinylalkohol zu der Emulsion die Fließeigenschaft der Emulsion verbessert werden und man kann dadurch eine Fließeigenschaft erhalten, die erforderlich ist, wenn die Emulsion für Beschichtungen oder Pressformen verwendet werden soll. Durch Zugabe der Emulsion zu Polyvinylalkohol kann die Zurichtungswirkung bezüglich Papier oder faserartigen Materialien verbessert werden, eine wasserabweisende Eigenschaft erzeugt werden, die Festigkeit des geformten Gegenstandes verbessert werden oder die Biegsamkeit des geformten Gegenstandes besser eingestellt werden. Eine wässrige Emulsion von Acrylpolymeren oder Butadienpolymeren wird im allgemeinen so hergestellt, daß die Monomere einer Emulsionspolymerisation unterworfen werden in der Gegenwart eines Emulgierungsmittels und eines Initiators in einem wässrigen Medium. Es ist bekannt, daß das bei der Polymerisation verwendete Emulgierungsmittel einen großen Einfluß auf die Eigenschaften der dabei hergestellten Emulsion besitzt. Als Emulgierungsmittel werden normalerweise nicht-ionische oder anionische oberflächenaktive Mittel verwendet und in einigen Fällen in Kombination mit Polyvinylalkohol als Schutzkolloid.

Jedoch konnte bei Untersuchungen festgestellt werden, daß die Mischung aus der Emulsion, die in der Gegenwart eines solchen Emulgierungsmittel hergestellt worden ist, und dem wasserlöslichen polymeren Material folgende Nachteile besitzt: Schlechte Lagerungseigenschaften insbesondere bei hohen Temperaturen aufgrund einer schlechten Mischbarkeit der Emulsion und des polymeren Materials, und eine große Abhängigkeit von der Scherrate. Die schlechte Lagerungseigen-

- 3 -

509849/1005

schaft erhöht die Viskosität mit zunehmendem Zeitablauf und verursacht schließlich eine Gelierung oder eine Auftrennung in Schichten. Daher ist es unmöglich, die Mischung über längere Zeiträume zu lagern. Die große Abhängigkeit von der Scherrate erschwert ein gleichmässiges Beschichten der Mischung auf Paperoberflächen und daher muß das Beschichtungsverfahren sehr genau gesteuert werden. Die große Abhängigkeit von der Scherrate erzeugt ebenfalls Schwierigkeiten bei der Herstellung von geformten bzw. pressgeformten Gegenständen aus der Mischung, da die Form und der Aufbau des geformten Gegenstandes stark verändert wird durch eine geringe Veränderung der Pressgeschwindigkeit an einer Düse oder einem Schlitz der Pressvorrichtung. Aus den oben erwähnten Gründen sind die bekannten Mischungen dieser Art nicht zufriedenstellend.

Der Erfindung liegt daher die Aufgabe zugrunde, eine neuartige wässrige Harzmischung bestehend aus einer wässrigen Emulsion von Acrylpolymeren oder Butadienpolymeren und einem wasserlöslichen polymeren Material zu entwickeln, die über längere Zeiträume stabil bleibt, die in vorteilhafter Weise gehandhabt werden kann und vielseitig verwendbar ist.

Überraschenderweise konnte festgestellt werden, daß eine wesentlich verbesserte Lagerfähigkeit und eine geringere Abhängigkeit von der Scherrate durch eine wässrige Harzmischung erreicht werden kann, die im wesentlichen aus einer wässrigen Emulsion eines Acrylhomo- oder Mischpolymerisats oder eines Butadienhomo- oder Mischpolymerisats besteht, die durch Emulsionspolymerisieren von Monomeren in der Gegenwart eines modifizierten Polyvinylalkohols hergestellt wird, der 0,5 bis 7 Mol-% eines Alkalimetallolefinsulfonats als Emulgierungsmittel enthält, und einem wasserlöslichen polymeren Material.

Die wässrige Harzmischung nach der Erfindung kann nur mittels

eines spezifisch modifizierten Polyvinylalkohols erhalten werden und zwar wenn ein teilweise oder vollständig hydrolysiertes Mischpolymerisat aus Vinylacetat und Alkalimetallolefinsulfonat als Emulgierungsmittel verwendet wird bei der Herstellung der Emulsion der Acrylpolymeren oder Butadienpolymeren, und wenn die Emulsion und das wasserlösliche polymere Material so vermischt werden, daß das Verhältnis des Feststoffgehaltes der Emulsion zu dem polymeren Material bei einem Gewichtsverhältnis von 1 : 9 bis 9 : 1 liegt. Ein modifizierter Polyvinylalkohol, der weniger als 0,5 Mol-% Alkalimetallolefinsulfonat enthält, entspricht im wesentlichen dem Polyvinylalkohol und die in Gegenwart eines solchen modifizierten Polyvinylalkohols hergestellte Emulsion ergibt nicht die vorteilhaften Eigenschaften der erfindungsgemäßen Harzmischung. Wird dagegen ein modifizierter Polyvinylalkohol verwendet, der mehr als 7 Mol-% Alkali-olefinsulfonat bei der Herstellung der Emulsion enthält, dann erhält man eine weite Verteilung der Teilchengröße der Polymeren in der Emulsion und eine solche Emulsion besitzt eine schlechte Mischbarkeit mit dem polymeren Material. Daher ist es wesentlich, ein modifizierten Polyvinylalkohol zu verwenden, der die Alkalimetallolefinsulfonateinheit innerhalb eines Bereiches von 0,5 bis 7 Mol-% und vorzugsweise innerhalb eines Bereiches von 1 bis 4 Mol-% enthält.

Der in der Harzmischung nach der Erfindung als Emulgierungsmittel verwendete modifizierte Polyvinylalkohol wird im allgemeinen hergestellt durch Mischpolymerisation von Vinylacetatmonomer und einem Alkalisalz eines Olefinsulfonsäuremonomers in der Gegenwart eines bekannten radikalischen Polymerisationsinitiators. Das dabei erhaltene Mischpolymerisat wird dann teilweise oder vollständig in herkömmlicher Weise hydrolysiert. Bei der erfindungsgemäßen Harzmischung wird in vorteilhafter Weise ein modifizierter Polyvinylalkohol verwendet, der hergestellt wird durch Mischpolymerisation der Monomere in Abwesen-

heit eines Lösungsmittels oder in Gegenwart eines Alkohols in einer Menge, die nicht mehr ausmacht, als 40 Gew.-% des gesamten Gewichtes des Polymerisationssystems. Das dabei erhaltene Mischpolymerisat wird dann hydrolysiert. Bei der Herstellung des modifizierten Polyvinylalkohols werden beispielsweise Alkohole verwendet wie niedere Alkylalkohole mit 1 bis 4 Kohlenstoffatomen wie beispielsweise Methanol, Äthanol, Propanol und Butanol. Diese alkoholischen Lösungsmittel können bis zu 25 Gew.-% Wasser enthalten. Als Alkali-olefinsulfonate können bei der Herstellung des modifizierten Polyvinylsalkohols Alkalisalze der Olefinsulfonsäure wie beispielsweise der Äthylensulfonsäure, Allylsulfonsäure und 2-Methylallylsulfonsäure verwendet werden. Als Alkalimetalle eignen sich Lithium, Natrium und Kalium. Bei der Herstellung des modifizierten Polyvinylalkohols werden vorzugsweise die Natriumsalze der Olefinsulfonsäuren verwendet.

Bei der Herstellung der Emulsion wird als geeignetes Emulgierungsmittel ein modifizierter Polyvinylalkohol verwendet, der einen Hydrolysegrad in Vinylacetateinheiten von nicht weniger als 65 Mol-% und vorzugsweise von nicht weniger als 80 Mol-% besitzt. Der optimale Hydrolysegrad des modifizierten Polyvinylalkohols wird im oben angegebenen Bereich ausgewählt unter Berücksichtigung der erforderlichen Eigenschaften der herzustellenden wässrigen Harzmischung. Die erfindungsgemäße Harzmischung hat ausgezeichnete Fließeigenschaften, wenn die mit dem polymeren Material vermischte Emulsion unter Verwendung eines modifizierten Alkohols hergestellt worden ist, der einen Hydrolysegrad von nicht weniger als 95 Mol-% und vorzugsweise von nicht weniger als 98 Mol-% besaß. Wird ebenfalls eine Emulsion hergestellt unter der Verwendung eines modifizierten Polyvinylalkohols, der einen Hydrolysegrad von 80 bis 90 Mol-% besaß, zeigt diese Emulsion eine hohe Viskosität und aus

diesen Gründen ist es nicht notwendig die Viskosität mittels Alkalien oder Eindickungsmittel zu erhöhen.

Die Emulsion des Acrylpolymeren oder des Butadienpolymeren wird hergestellt durch Polymerisieren von Monomeren in der Gegenwart des modifizierten Polyvinylalkohols als Emulgierungsmittel und eines Polymerisationsinitiators in einem wässrigen Medium entsprechend einem herkömmlichen Emulsionspolymerisationsverfahrens. Dies bedeutet, daß jedes herkömmliche Verfahren angewendet werden kann mit der Ausnahme, daß modifizierter Polyvinylalkohol als Emulgierungsmittel verwendet wird. Im allgemeinen wird die Emulsionspolymerisation in einem wässrigen Medium durchgeführt und zwar in einer Menge von 40 bis 65 Gew.-% des Monomers bei einer Temperatur von 35 bis 90°C unter Rühren. Als Polymerisationsinitiator können bekannte wasserlösliche Initiatoren verwendet werden wie beispielsweise Kaliumpersulfat oder Ammoniumpersulfat und bekannte Redox-Polymerisationsinitiatoren wie beispielsweise Kaliumpersulfat-Natriumhydrogensulfit, Ammoniumpersulfat-Natriumhydrogensulfit, Wasserstoffperoxyd-Weinsäure, Wasserstoffperoxyd-Eisensalz, Wasserstoffperoxyd-Ascorbinsäure-Eisensalz, Wasserstoffperoxyd-Formaldehydnatriumsulfoxylat-dihydrat, Wasserstoffperoxyd-Formaldehydnatriumsulfoxylat-dihydrat-Eisensalz und dergleichen.

Die Menge des modifizierten Polyvinylalkohols (hydrolysiertes Vinylacetat-Alkali-olefinsulfonatmischpolymerisat) variiert in einem gewissen Ausmaße in Übereinstimmung mit dem Modifizierungsgrad des modifizierten Polyvinylalkohols oder des erwünschten Polymergehalts der erhaltenen Emulsion. Normalerweise liegt der Gehalt bei 1 bis 5 Gew.-% bezogen auf das Gesamtgewicht des Polymerisationssystems. Der modifizierte Polyvinylalkohol kann ebenfalls verwendet werden in Kombination mit einem nicht-ionischen oberflächenaktiven Mittel wie bei-

spielsweise Polyoxyäthylen-Alkyläther, Polyoxyäthylen-Alkylphenole oder mehrwertige Ester, oder in Kombination mit einem anionischen oberflächenaktiven Mittel wie beispielsweise die höheren Alkoholsulfate. Weiterhin kann ein Plastifizierungsmittel wie beispielsweise ein Phthalat oder ein Phosphat oder ein pH-regelndes Mittel wie beispielsweise Natriumkarbonat, Natriumacetat oder Natriumphosphat bei der Emulsionspolymerisation verwendet werden.

Die in den wässrigen Harzmischungen nach der Erfindung verwendeten wässrigen Emulsionen beschränken sich auf die spezifischen Acrylpolymere und Butadienpolymere. Als Acrylmonomere werden bei der Polymerisation beispielsweise verwendet: Methyl-, Äthyl-, Propyl-, Butyl-, 2-Äthylhexyl- und 2-Hydroxyäthylacrylate, Methyl-, Äthyl-, Butyl-, Propyl-, 2-Äthylhexyl- und 2-Hydroxyäthylmethacrylate, Acrylonitril, Methacrylonitril, Acrylamid, Methacrylamid, Acrylsäure, Methacrylsäure, N-Methyloacrylamid und N-Methylolmethacrylamid. Als Butadienmonomere werden bei der Polymerisation beispielsweise verwendet: Butadien-1,3, 2-Methylbutadien-1,3, 2,3-Dimethylbutadien-1,3, 2-Chlorobutadien-1,3 und dergleichen. Diese Monomere werden einzeln oder in Form von Mischungen verwendet. Sie können ebenfalls in Kombination mit kleineren Mengen anderer mischpolymerisierbarer Monomere wie beispielsweise Styrol und Vinylacetat benutzt werden. Typische Beispiele von Monomerkombination zu Herstellung der erwünschten Mischpolymerisate bzw. Copolymere sind: Butylacrylat und Styrol, Butylacrylat und 2-Äthylhexylacrylat, Butylacrylat und Vinylacetat, Butylacrylat und Methylmethacrylat, Butylacrylat und Acrylsäure, Butadien-1,3 und Styrol, Butadien-1,3 und Styrol und Acrylsäure, Butadien-1,3 und Styrol und Methacrylsäure, Butadien-1,3 und Acrylonitril, Butadien-1,3 und Acrylonitril,

Butadien-1,3 und Acrylonitril und Styrol, Butadien-1,3 und Acrylonitril und Acrylsäure, Butadien-1,3 und Acrylonitril und Methacrylsäure, Butadien-1,3 und Methylmethacrylat, Butadien-1,3 und Methylmethacrylat und Acrylsäure, und Butadien-1,3 und Methylmethacrylat und Methacrylsäure. Im Falle der Herstellung einer Butadienmischpolymerisat-emulsion werden Monomere vorzugsweise so verwendet, daß ein Mischpolymerisat erhalten wird, das 50 bis 90 Mol-% Butadieneinheiten und vorzugsweise 55 bis 80 Mol-% Butadieneinheiten enthält.

Im allgemeinen hat die so hergestellte Emulsion einen Feststoffgehalt von 30 bis 60 Gew.-%, eine Viskosität von 10 bis 10 000 cP und einen Strukturviskositätsindex von 0,05 bis 1,0. Die Teilchengröße des Polymers in der Emulsion ist im Bereich von 50 bis 250 mp.

Die so erhaltene wässrige Emulsion wird dann mit dem wasserlöslichen polymeren Material vermischt und zwar falls erwünscht nach einer Verdünnung oder Konzentration. Das polymere Material wird in Form einer wässrigen Lösung oder als Pulver zugemischt. Nach dem Zumischen ist eine Erwärmung bzw. eine Erhitzung nicht unbedingt erforderlich. Sowohl die Emulsion als auch das polymere Material können bei normaler Temperatur unter ausreichendem Rühren vermischt werden. Falls erwünscht, können beide Bestandteile auf eine Temperatur zwischen 50 bis 95°C erhitzt werden. Bei der vorliegenden Erfindung ist es wesentlich, daß das Gewichtsverhältnis des Feststoffgehalts der Emulsion zu dem polymeren Material innerhalb eines Bereiches von 1:9 bis 9:1 und vorzugsweise in einem Bereich von 2:8 bis 8:2 liegt. Falls ein solches Gewichtsverhältnis oberhalb dieses Bereiches vorliegt, ist es schwierig, die Emulsion und das polymere Material zu vermischen. Entsprechend der Verwendung der so hergestellten

Harzmischung kann das Vermischungsverhältnis innerhalb des obigen Bereiches variiert werden. Wird die Harzmischung als Bindemittel für einen Pigmentüberzug, als Klebstoff oder Klebrigmacher für Aluminiumfolien und Kunststoffe, als Beschichtungsmaterial, als Textilbehandlungsmittel für Ausflockungen, als Bindemittel für nicht gewebte Stoffe oder als Modifizierungsmittel für Baumaterialien verwendet, da liegt das Vermischungsverhältnis vorzugsweise im Bereich von 6 : 4 bis 8 : 2. Wird die Harzmischung nach der Erfindung als klares Beschichtungsmittel für Papiere, als Klebstoff oder Klebrigmacher für Holz, Stoffe oder Papiere, als Textilbehandlungsmittel für die Zurichtung oder als ein Endbearbeitungsmaterial, für eine Faserbindung oder in der Weberei für eine Zurichtung verwendet, dann wird vorteilhafterweise ein Vermischungsverhältnis von 4 : 6 bis 2 : 8 gewählt.

Als wasserlösliches polymeres Material, das mit der Emulsion vermischt wird, kann beispielsweise ein Polyvinylalkohol verwendet werden, der einen Hydrolysegrad von nicht weniger als 50 Mol-% besitzt sowie Derivate davon. Als wasserlösliches polymeres Material können weiterhin verwendet werden: Stärke, oxidierte Stärke, Dextrin, Dialdehydstärke und Hydroxyäthylstärke, Methylzellulose, Carboxymethylzellulose, Hydroxymethylzellulose, Hydroxyäthylzellulose, Polyäthylenoxid, Polyvinylpyrrolidon, Polyacrylsäure, Alkali oder Ammoniumsalze der Polyacrylsäure, Polyacrylamid, Casein und dergleichen.

Beispiele von Polyvinylalkoholderivate sind: Acetalisierter Polyvinylalkohol, hydrolysierte Mischpolymerisate von Vinylacetat und ein Olefin wie beispielsweise Äthylen oder Propylen, hydrolysierte Mischpolymerisate von Vinylacetat und

eine Äthylenisch ungesättigte Carbonsäure wie beispielsweise Maleinsäure, Krotensäure, Acrylsäure, Methacrylsäure, Acrylamid oder Methacrylamid, und hydrolysierte Mischpolymerisate von Vinylacetat und Olefinsulfonsäure wie beispielsweise Äthylensulfonsäure, Allylsulfonsäure oder 2-Methylallylsulfonsäure.

Die Harzmischung nach der Erfindung kann mit einem organischen Lösungsmittel in einer Menge versetzt werden, die keine Demulgierung hervorruft.

Die wässrige Harzmischung nach der Erfindung ist industriell sehr vielseitig verwendbar und kann benutzt werden als Bindemittel für Pigmentbeschichtungen, klare Überzugsmaterialien für Papiere, Klebstoffe oder Klebrigmacher für Holz, Papiere, Gewebe, Aluminiumfolien oder Kunststoff-Filmen, Beschichtungsmaterialien für Innenräume, Beschichtungsmittel für Außenbehandlungen, abziehbare Farben, Textilbehandlungsmittel für Ausflockungen, Zurichtungsmittel, Hartappretierung, Bindemittel für Pigmentfarben und Pigmentdrucke, Bindemittel für geformte bzw. gepresste Gegenstände wie Filme, Bögen und Fasern oder nicht gewebten Stoffen, Faserbindemittel, Zurichtungsmittel (sizing agents) für hydrophobe Fasern wie beispielsweise Polyesterfasern, wiederaufweichbare Klebstoffe sowie Modifizierungsmittel für Baumaterialien wie beispielsweise Mörtel, Beton und Asphalt.

Zu der wässrigen Harzmischung nach der Erfindung können zusätzliche Mittel je nach dem Verwendungszweck zugesetzt werden. Wird die Harzmischung nach der Erfindung beispielsweise als Papierbehandlungsmittel verwendet, dann kann man ein anorganisches Pigment wie beispielsweise Ton, Kalziumcarbonat, Titanoxid und Satinweiß oder ein Dispersionsmittel, ein Antischaummittel oder ein Härtungsmittel zusetzen. Wird die Harz-

mischung nach der Erfindung; als Klebstoff oder als Klebrigmacher verwendet, dann kann ein Füllstoff oder ein Härtungsmittel zugesetzt werden. Wird die Harzmischung nach der Erfindung als ein Beschichtungsmaterial verwendet, dann kann ein Pigment, ein Dispersionsmittel für das Pigment, ein Benetzungsmittel, ein Verdickungsmittel, ein Stabilisierungsmittel für die Filmbildung, ein Antischaummittel oder ein Rost inhibitionsmittel zugesetzt werden. Wird die Harzmischung nach der Erfindung als ein Textilbehandlungsmittel verwendet, dann können ein Härtungsmittel, ein Pigment, ein Dispersionsmittel oder ein Antischaummittel zugesetzt werden. Wird die Harzmischung nach der Erfindung als ein Pressmaterial verwendet, dann können ein Plastifizierungsmittel, ein Antioxidationsmittel, ein Schmiermittel, ein Füllstoff oder ein Härtungsmittel zugesetzt werden. Die wässrige Harzmischung nach der Erfindung wird in den folgenden Beispielen anhand bevorzugter Ausführungsformen im einzelnen beschrieben. Die in den Beispielen angegebenen Teile und Prozente sind Gewichtsteile und Gewichtsprozente falls nicht anders angegeben.

Beispiel 1 und Kontrolle 1

Ein Polymerisationsgefäß aus Glas, das mit einem Rückflußkühler, einem Tropftrichter, einem Thermometer und einer Rührvorrichtung ausgerüstet war, wurde mit 395 Teilen Vinylacetat, 186 Teilen Methanol, 27 Teilen Natriumallylsulfonat und 0,2 Mol-% Azobisisobutyronitril per Mol des Vinylacetats beschickt. Nachdem die Polymerisation 8 Stunden lang bei einer Temperatur von 60 bis 65°C durchgeführt worden war, wurde das restliche Vinylacetat in herkömmlicher Weise entfernt und man erhielt ein Vinylacetat-Natriumallylsulfonatemischpolymerisat, das 3,0 Mol-% der Natriumallylsulfonateinheit enthielt.

Das Mischpolymerisat wurde dann in herkömmlicher Weise hydrolysiert und man erhielt einen modifizierten Polyvinylalkohol, dessen Hydrolysegrad in Vinylacetateinheiten bei 98,5 Mol-% lag.

Ein Polymerisationsgefäß aus Glas, das mit einem Rückflußkühler, einem Tropftrichter, einem Thermometer und einer Rührvorrichtung ausgerüstet war, wurde mit 138,4 Teilen einer 3,9 %igen wässrigen Lösung von modifizierten Polyvinylalkohol und 9 Teilen einer 9 %igen wässrigen Lösung eines sekundären Natriumphosphat als pH-Kontrollmittel versetzt. Die Temperatur wurde auf 65°C erhöht, wobei die Rührvorrichtung auf eine Geschwindigkeit von 200 Umdrehungen je Minute eingestellt wurde. Das Gefäß wurde dann mit 11 Teilen Butylacrylat und 10 Teilen einer 4 %igen wässrigen Lösung von Kaliumpersulfat beschickt und die Emulsionspolymerisation ausgelöst. Die anfängliche Polymerisation wurde 35 Minuten fortgesetzt und dann die weitere Polymerisation über einen Zeitraum von 4 Stunden bei 70°C durchgeführt. Während der Polymerisation wurden 98,1 Teile Butylacrylat kontinuierlich und tropfenweise über einen Zeitraum von 4 Stunden zugesetzt. 3,5 Teile einer 4 %igen wässrigen Lösung von Kaliumpersulfat wurde in zwei Portionen zugesetzt. Anschließend wurde die Polymerisation eine weitere Stunde fortgeführt, wobei die Temperatur bei 75°C gehalten wurde, um die Polymerisation zu Ende zu führen. Anschließend wurde das Restmonomer entfernt und man erhielt eine Emulsion von Polybutylacrylat mit einem Feststoffgehalt von 38 %.

Zu 100 Teilen der so hergestellten Emulsion wurden 100 Teile einer 10 %igen wässrigen Polyvinylalkohollösung (Hydrolysegrad: 98,5 Mol-%, Polymerisationsgrad: 1700)

zugesetzt und dann wurden beide Bestandteile gleichmässig vermischt und man erhielt die wässrige Harzmischung. Die Eigenschaften dieser Harzmischung sind in der Tabelle 1 aufgeführt. Als Kontrollversuch 1 wurde die in Beispiel 1 beschriebene Verfahrensweise wiederholt mit der Ausnahme, daß bei der Herstellung der Emulsion anstelle des modifizierten Polyvinylalkohols als Emulgierungsmittel eine Kombination von 2,7 Teilen eines nicht-ionischen oberflächenaktiven Mittels und 0,8 Teile eines anionischen oberflächenaktiven Mittels verwendet wurden. Das verwendete nicht-ionische oberflächenaktive Mittel war das von der Nippon Oil and Fats Co., Ltd. unter dem Handelsnamen "Nissan Nonion P-230" vertriebene Mittel und als anionisches oberflächenaktives Mittel, das ebenfalls von der Nippon Oil and Fats Co., Ltd. unter dem Handelsnamen "Nissan Trax H-45" vertriebene Mittel. Die bei dem Kontrollversuch 1 erhaltenen Ergebnisse sind ebenfalls in der Tabelle 1 dargestellt.

Tabelle 1

<u>Veränderung der Viskosität mit Zeitablauf</u>		<u>Abhängigkeit von der (Ab)Scher rate</u>	
<u>Zeitablauf</u> <u>Stunden</u>	<u>Fallzeit</u> <u>Sekunden</u>	<u>Anzahl der Umdrehungen</u> <u>Umdrehungen je Minute</u>	<u>Viskosität</u> <u>cP</u>
Beispiel 1	2	6	220
	6	12	200
	12	30	180
	24	60	170
	36	-	-
Kontrolle 1	2	6	3.800
	6	12	2.000
	12	30	1.100
	24	Gellierung (Teilweise weißer Niederschlag)	700
	36	Gellierung	-

- 74 -

2523051

- 15 -

Die Viskositätsveränderung mit Zeitablauf wird in der Tabelle 1 angegeben, wobei eine Mischung verwendet wird, dessen Feststoffgehalt bei 20 % liegt. Dabei wurde die Zeit gemessen, die erforderlich ist, damit eine Stahlkugel mit einem Durchmesser von 3,175 mm ($1/8$ inch) durch die Mischung in einem Gefäß von 50 cm Höhen durchfällt.

Die Abhängigkeit von der Scherrate wurde mittels eines Brookfield-Viscosimeters gemessen, in dem eine Mischung verwendet wurde, deren Feststoffgehalt bei 20 % lag.

Die Mischung nach der Erfindung wurde auf die Rückseite einer Aluminiumfolie aufgetragen. Das Feststoffgewicht der auf der Folie aufgetragenen Mischung lag bei $3,0 \text{ g/m}^2$. Dann wurde ein Pappkarton aufgesetzt und unter Druck bei einer Temperatur von 18°C zum Haften gebracht. Die Klebefähigkeit bzw. Bindefähigkeit unter Normalbedingungen lag bei $1,17 \text{ kg/25 cm}$.

Beispiele 2 bis 6 und Kontrollen 2 und 3

Die in Beispiel 1 beschriebene Verfahrensweise wurde wiederholt mit der Ausnahme, daß eine Emulsion verwendet wurde unter Benützung eines modifizierten Polyvinylalkohols wie in Tabelle 2 dargestellt anstelle der in Beispiel 1 verwendeten Emulsion. Die Ergebnisse sind in der Tabelle 2 zusammengefasst.

Tabelle 2

Modifizierter PVA			
	* Methanol:Monomer Gewichtsverhältnis	Gehalt an Natriumallylsulfonat	Hydrolysegrad in Vinylacetat- einheiten
		Mol-%	Mol-%
Beispiel 2	5 : 95	1,5	98,5
Beispiel 3	10 : 90	2,0	90,1
Beispiel 4	25 : 75	2,7	99,0
Beispiel 5	30 : 70	3,5	88,5
Beispiel 6	90 : 10	2,0	98,5
Kontrolle 2	50 : 50	0,3	98,3
Kontrolle 3	30 : 70	9,1	98,5

* "Methanol : Monomer" zeigt das Verhältnis von Methanol zu Monomer bei der Mischpolymerisation von Vinylacetat und Natriumallylsulfonat

2523051

- Fortsetzung -

- 17 -

509849/1005

- Fortsetzung -

		Veränderung der Viskosität und Zeitablauf (Fallzeit)					Abhängigkeit von Scherrate (Viskosität)				
		Zeitablauf (Stunden)					Anzahl der Umdrehungen (Umdrehungen pro Minute)				
		2	6	12	24	36	6	12	30	60	120
Sekunden											
cP											
Beispiel 2	47	50	57	60	67	320	310	300	280	240	
Beispiel 3	65	69	73	79	83	470	420	380	350	290	
Beispiel 4	45	48	52	56	60	220	205	185	172	164	
Beispiel 5	57	60	67	71	79	440	400	360	340	270	
Beispiel 6	25	30	S	S	S	150	140	135	127	h	-
Kontrolle 2	S	S	S	S	S	Messung nicht durchführbar aufgrund der Auftrennung in Schichten					
Kontrolle 3	20	S	S	S	S	Messung nicht durchführbar aufgrund der Auftrennung in Schichten					

"S" bedeutet eine Auftrennung in Schichten

2523051

Beispiel 7

Das in Beispiel 1 beschriebene Verfahren wurde wiederholt mit der Ausnahme, daß die Emulsion hergestellt wurde in der Gegenwart eines hydrolysierten Vinylacetat-2-methylallylsulfonatmischpolymerisats (Hydrolysegrad: 98,5 Mol-%) anstelle des hydrolysierten Vinylacetat-allylsulfonatmischpolymerisats.

Die dabei erhaltenen Ergebnisse sind ähnlich wie in Beispiel 1.

Beispiele 8 bis 13

Das in Beispiel 1 beschriebene Verfahren wurde wiederholt mit der Ausnahme, daß verschiedene Emulsionen hergestellt wurden, indem das in Tabelle 1 dargestellte Monomer polymerisiert wurde anstelle von Butylacrylat und jede Emulsion mit Polyvinylalkohol in dem in Tabelle 3 angegebenen Verhältnis vermischt wurde. Die dabei erhaltenen Ergebnisse sind in der Tabelle 3 zusammengefasst.

Tabelle 3

Monomer	Mischver- hältnis	Menge	Emulsion: PVA	Viskositätsveränderung mit Zeitablauf(Pallzeit)					Abhängigkeit von Scherrate (Viskosität)				
				Zeitablauf (Stunden)					Anzahl der Umdrehungen je Minute				
				2	12	24	36		6	12	30	60	120
Art				Sekunden					cP				
- Gewichts- Gewichtsver- teile hältnis													
Bei- spiel 8	Acrylnitril	110	4:6	45	52	55	59		650	600	580	520	500
Bei- spiel 8	Methylmethacrylat	110	5:5	46	51	60	67		920	880	820	750	680
Bei- spiel 10	Butylacrylat- Styrol	60 40	5:5	45	50	56	60		930	820	760	680	580
Bei- spiel 11	Styrol- Acrylonitril	55 55	5:5	47	51	57	62		705	685	650	620	600
Bei- spiel 12	Methylmethacrylat- Xthylacrylat- N-methylolacrylamid	90 15 5	3:7	57	64	69	71		1450	1360	1180	1150	1050
Bei- spiel 13	Butylacrylat- Styrol- Methylmethacrylat	65 25 10	7:3	38	42	47	50		200	180	170	160	140

* "Mischverhältnis" bedeutet das Verhältnis des Feststoffgehaltes der Emulsion zum Polyvinylalkohol

252305

Die Konzentration der in Beispiel 8 erhaltenen wässrigen Harzmischung nach der Erfindung bestehend aus der Polyacrylonitrilemulsion und Polyvinylalkohol wurde auf 20 % eingestellt, um eine Soimlösung zu erhalten. Die so hergestellte Lösung wurde in einer üblichen Naßspinnvorrichtung für Polyvinylalkoholfasern versponnen. Die Lösung wurde von einer Düse in eine gesättigte wässrige Lösung aus Natriumsulfat extrudiert, um zu koagulieren. Nach Streckung der so hergestellten Faser auf das fünffache wurde diese Faser bei einer Temperatur von 220°C 100 Sekunden lang hitzebehandelt und wurde dann in einem Bad, das 60 g/l Formaldehyd, 250 g/l Schwefelsäure und 300 g/l Natriumsulfat enthielt, bei einer Temperatur von 70°C formalisiert. Die Eigenschaften der dabei erhaltenen Fasern waren wie folgt:

Wärmestreckungsverhältnis:	70 %
Faserfeinheit:	4,2 d
Festigkeit:	2,8 g/d
Dehnung:	30 %

Unter Verwendung der im Beispiel 10 erhaltenen wässrigen Harzmischung, die aus einer Styrol-Butylacrylatmischpolymerisatemulsion und Polyvinylalkohol bestand, wurde ein Film in folgender Weise hergestellt: Zu 100 Teilen der Harzmischung wurden 1,5 Teile Glycerin und 0,02 Teile eines Auslösemittels (releasing agent) zugesetzt und von der so hergestellten Harzmischung wurde mittels eines Gießverfahrens ein Film mit einer Dicke von 0,05 mm geformt. Die Festigkeit und die Dehnung des erhaltenen Films lag bei 3,5 kg/mm² und 330 %. Der Film hatte eine vorteilhafte Transparenz.

Die in Beispiel 12 erhaltene wässrige Harzmischung nach

der Erfindung, die aus einer Methylmethacrylat-Äthylacrylat-N-methyloacrylamidterpolymeremulsion und Polyvinylalkohol bestand, wurde als Behandlungsmittel für Hartappretur (hard finishing) verwendet. Zu 500 Teilen der Harzmischung wurden 5 Teile eines Härtungsmittels und 0,5 Teile eines die Härtung beschleunigenden Mittels (curing accelerator) zugesetzt. Als Härtungsmittel wurde das unter dem Handelsnamen "Sumitex M-3" von der Sumitomo Chemical Co., Ltd. vertriebene Mittel und als Beschleunigungsmittel das unter dem Handelsnamen "Sumitex ACX" von Sumitome Chemical Co., Ltd. vertriebene Mittel verwendet. In die so hergestellte Harzmischung wurde ein Baumwollgewebe eingetaucht. Die Menge des Feststoffbestandteiles der Mischung, der am Gewebe haften blieb, lag bei 32 g/m^2 . Das eingetauchte Baumwollgewebe wurde 3 Minuten lang bei einer Temperatur von 100°C vorgetrocknet und dann wurde die Härtung bei einer Temperatur von 140°C 5 Minuten lang durchgeführt. Man erhielt dadurch eine hervorragende Hartappretur.

Zur Herstellung eines Glanzlackes wurden 8 Teile Trimethylolmelamin zu 500 Teilen der nach Beispiel 13 erhaltenen wässrigen Harzmischung nach der Erfindung zugesetzt, die aus einer Methylmethacrylat-Styrol-Butylacrylatterpolymeremulsion und Polyvinylalkohol bestand. Der Lack wurde auf den unbehandelten Oberflächen eines bedruckten Sperrholzes in einer Menge von 12 g/m^2 als Feststoffkomponente aufgetragen. Nachdem 1 Minute lang bei einer Temperatur von 100°C getrocknet wurde, wurde das beschichtete Sperrholz mit einer Heißpresse behandelt. Man erhielt auf diese Weise einen vorteilhaften Beschichtungsfilm.

Beispiele 14 bis 18

Die im Beispiel 1 beschriebene Verfahrensweise wurde wiederholt mit der Ausnahme, daß die in der Tabelle 4 dargestellten wasserlöslichen polymeren Materialien anstelle von Polyvinylalkohol verwendet wurden und mit der Emulsion in dem in Tabelle 4 angegebenen Mischverhältnis vermischt wurden.

Tabelle 4

Art	Mischver- hältnis *	Viskositätsveränderung mit Zeitablauf (Fallzeit)					Abhängigkeit von Scher- rate (Viskosität)			
	Emulsion:Poly- meres Material	Zeitablauf (Stunden)					Anzahl der Umdrehungen je Minute			
		2	12	24	36		6	12	30	60
-	Gewichtsver- hältnis	Sekunden					cP			
Beispiel 14 Methylcellulose	3,5:6,5	82	82	84	88	2500	2300	2000	1900	
Beispiel 15 Carboxymethylcellulose	3,5:6,5	50	50	56	60	740	710	700	680	
Beispiel 16 Oxydierte Stärke	3,5:6,5	20	20	22	23	40	38	35	33	
Beispiel 17 Dextrin	3,5:6,5	34	35	37	39	70	68	66	64	
Beispiel 18 Hydroxyäthylcellulose	3,5:6,5	132	135	137	142	21500	20000	18050	16700	

* "Mischverhältnis" bedeutet das Verhältnis des Feststoffgehalts der Emulsion zum wasserlöslichen polymeren Material

Der Feststoffgehalt der bei der Messung verwendeten Mischung lag bei 7,5 %

Beispiel 19

Das gleiche Polymerisationsgefäß wie in Beispiel 1 wurde mit 320 Teilen Vinylacetat, 130 Teilen Methanol, 15 Teilen einer 30 %igen wässrigen Lösung von Natriumäthylensulfonat und 0,2 Mol-% Azobisisobutyronitril je Mol des Vinylacetats beschickt. Nach Durchführung der Polymerisation bei einer Temperatur von 60 bis 65°C über einen Zeitraum von 8 Stunden wurde das restliche Vinylacetat in herkömmlicher Weise entfernt und man erhielt ein Vinylacetat-Natriumäthylensulfonatemischpolymerisat, das 2,3 Mol-% Natriumäthylensulfonateinheiten enthielt. Dann wurde das Mischpolymerisat in herkömmlicher Weise hydrolysiert und man erhielt einen modifizierten Polyvinylalkohol, dessen Hydrolysegrad in der Vinylacetateinheit bei 98,0 Mol-% lag. Unter Verwendung des so hergestellten modifizierten Polyvinylalkohols wurde die gleiche Emulsionspolymerisation wie in Beispiel 1 durchgeführt. Der Feststoffgehalt der erhaltenen Polybutylacrylatemulsion lag bei 38,7 %.

Zu 100 Teilen der Emulsion wurden 100 Teile einer 10 %igen wässrigen Lösung von Polyvinylalkohol zugesetzt und vermischt, der einen Hydrolysegrad von 99,2 Mol-% und einen Polymerisationsgrad von 1650 besaß. Die Eigenschaften der so hergestellten Harzmischung waren ähnlich wie der Harzmischung, die nach Beispiel 1 erhalten wurde.

Beispiel 20 und Kontrollen 4 bis 5

Ein Polymerisationsgefäß aus Glas, das mit einem Rückflußkühler, einem Tropftrichter, einem Thermometer und einer Rührvorrichtung ausgerüstet war, wurde mit 430 Teilen Vinylacetat, 215 Teilen Methanol, 30 Teilen Natriumallylsulfonat und 0,20 Mol-% Azobisisobutyronitril je Vinylacetatmol beschickt. Nach Durchführung der Polymerisation

bei einer Temperatur von 60 bis 65°C über einen Zeitraum von 8 Stunden wurde das restliche Vinylacetat in herkömmlicher Weise entfernt und man erhielt ein Vinylacetat-Natriumallylsulfonatmischpolymerisat, das 2,5 Mol-% Natriumallylsulfonateinheiten enthielt. Dann wurde das Mischpolymerisat in herkömmlicher Weise hydrolysiert und man erhielt einen modifizierten Polyvinylalkohol, dessen Hydrolysegrad in der Vinylacetateinheit bei 98,5 Mol-% lag.

Ein mit Glas ausgekleideter Stahlautoklav, der bis 20 kg/cm² Druck aushält und mit einer Rührvorrichtung vom Turbinentyp ausgestattet war, wurde mit 3200 Teilen Wasser, 3200 Teilen einer 4 %igen wässrigen Lösung des modifizierten Polyvinylalkohols, 15 Teilen n-Dodecylmercaptan als Kontrollmittel für das Molekulargewicht und mit 900 Teilen Styrol beschickt. Dann wurden 2100 Teile Butadien-1,3 in das Gefäß durch ein Druckventil eingeführt und die Innentemperatur wurde auf 60°C erhöht, wobei mit 120 Umdrehungen je Minute gerührt wurde. Dann wurden weiterhin 400 Teile einer 5%igen wässrigen Lösung von Kaliumpersulfat in das Gefäß eingeführt mittels einer Druckwiderstand-Kolbenpumpe, um die Emulsionspolymerisation auszulösen. Der Innendruck von 4,5 kg/cm² zu Beginn der Polymerisation fiel während der fortschreitenden Polymerisation ab. Nach 7 Stunden wurden weitere 150 Teile einer 4 %igen wässrigen Lösung von Kaliumpersulfat zugesetzt und die Polymerisation fortgeführt. Um die Polymerisation abubrechen wurde Hydrochinon in das Gefäß 12 Stunden nach Beginn der Polymerisation zugesetzt. Der Innendruck lag bei 3,0 kg/cm². Auf diese Weise erhielt man eine Emulsion von Butadien-1,3-Styrolpolymerisat, die 70 Mol-% Butadieneinheiten enthielt.

Nach Einstellung der Konzentration der so hergestellten

Emulsion auf 35 % wurde die Emulsion mit der gleichen Menge einer 10 %igen wässrigen Lösung eines hydrolysierten Vinylacetat-Maleinsäuremischpolymerisats vermischt, um die wässrige Harzmischung nach der Erfindung herzustellen. Das hydrolysierte Vinylacetat-Maleinsäuremischpolymerisat hatte folgende Eigenschaften: Hydrolysegrad: 99,5 Mol-%, Maleinsäuregehalt: 5 Mol-% und Polymerisationsgrad: 1700. Die Eigenschaften der so hergestellten Harzmischung sind in Tabelle 5 aufgeführt.

Als Kontrollversuch 4 wurde die gleiche Verfahrensweise wie oben durchgeführt mit der Ausnahme, daß eine Kombination von Natriumdiisobutyl-naphthalinsulfonat und Natriumlaurylsulfat anstelle des modifizierten Polyvinylalkohols bei der Herstellung der Emulsion verwendet wurden. Als Kontrollversuch 5 wurde die gleiche Verfahrensweise wie oben wiederholt mit der Ausnahme, daß eine Kombination von 60 Teilen Polyvinylalkohol dessen Hydrolysegrad bei 88 Mol-% lag, 30 Teile eines nicht-ionischen oberflächenaktiven Mittels und 30 Teile eines anionischen oberflächenaktiven Mittels verwendet wurden anstelle des modifizierten Polyvinylalkohols bei der Herstellung der Emulsion. Als nicht ionisches oberflächenaktives Mittel wurde "Nissan Nonion P-230" und als anionisches oberflächenaktives Mittel "Nissan Trax H-45" verwendet. Die bei diesen Versuchen erhaltenen Ergebnisse werden ebenfalls in Tabelle 5 dargestellt.

Tabelle 5

Viskositätsveränderung mit Zeitablauf			Abhängigkeit von Scherrate	
Zeitablauf		Fallzeit	Anzahl der Umdrehungen	Viskosität
Stunden	Sekunden		Je Minute	cP
Beispiel 20	2	40	6	205
	6	44	12	197
	12	47	30	182
	24	51	60	172
	36	55	-	-
Kontrolle 4	2	39	6	2.800
	6	57	12	1.900
	12	96	30	1.100
	24	123	60	760
	36	Auftrennung in Schichten		-
Kontrolle 5	2	40	6	4.030
	6	80	12	2.260
	12	150	30	1.220
	24	Gellierung	60	710
	36	(Teilweise Auflösung Niederschlag)	-	-

2523051

Die oben erhaltene Harzmischung nach der Erfindung wurde dazu verwendet, die Oberfläche eines Feinpapiers zu behandeln (sizing), um dadurch die Porosität herabzusetzen und die Festigkeit zu erhöhen.

Ein unbehandeltes Feinpapier mit einem Gewicht von 65 g/m^2 wurde mit der Harzmischung mittels einer Dixon-Schichtungs-vorrichtung in einer Feststoffmenge von $1,27 \text{ g/m}^2$ beschichtet. Das beschichtete Papier wurde dann einer Super-Kalanderbehandlung unter einem Leitungsdruck von 100 kg/cm^2 unterworfen, um ein geleimtes und zweimal kalandriertes Papier zu erhalten. Die Oberflächenfestigkeit, der Grad der Leimung und Kalandrierung sowie die Ölabsorptionskraft lagen jeweils bei 252 cm/sec., 19,7 sec. und 79 sec.. Die dazu notwendigen Messungen wurden wie folgt durchgeführt:

Oberflächenfestigkeit: Dazu wurde die IGT-Drucktestvorrichtung verwendet und die Oberflächenfestigkeit wurde unter B-Spannungsbedingungen gemessen und zwar bei 35 kg bei der Druckerpresse und einem Haftwert von 17.

Grad der Leimung und Kalandrierung: Stoechight-Grad der Leimung und Kalandrierung wurde gemessen entsprechend der Spezifikation JIS P 8115-1960.

Ölabsorptionskraft: Diese wurde gemessen entsprechend der Spezifikation JIS P 810-1959.

Zu 100 Teilen der nach diesem Beispiel erhaltenen Harzmischung wurden 90 Teile Ton, 100 Teile Satinweiß, 0,36 Teile eines Dispersionsmittels und 0,03 Teile eines Antischaummittels zugesetzt, um eine Pigmentbeschichtungsmischung zu erhalten. Die so erhaltene Mischung wurde auf ein Feinpapier aufgetragen. Die "IGT pick"-Festigkeit des beschichteten Papiers lag bei 170 cm/sec.

Beispiele 21 bis 27 und Kontrollen 6 und 7

Die in Beispiel 20 beschriebene Verfahrensweise wurde wiederholt mit der Ausnahme, daß die Emulsion hergestellt wurde unter Verwendung des in Tabelle 6 zugegebenen modifizierten Polyvinylalkohols anstelle der in Beispiel 20 verwendeten Emulsion.

Die dabei erhaltenen Ergebnisse sind in der Tabelle 6 zusammengefasst.

Tabelle 6

Modifizierter Polyvinylalkohol				
★ Methanol:Monomer	Gehalt an Natrium-allylsulfonat	Hydrolysegrad in Vinylacetateinheiten		
			Mol-%	Mol-%
Gewichtsverhältnis				
Beispiel 21	5 : 95		1,5	98,6
Beispiel 22	10 : 90		2,0	90,0
Beispiel 23	25 : 75		2,7	99,0
Beispiel 24	30 : 70		3,5	88,5
Beispiel 25	90 : 10		2,0	98,5
Kontrolle 6	50 : 50		0,3	98,3
Kontrolle 7	30 : 70		9,1	98,5

* "Methanol:Monomer" bedeutet das Verhältnis von Methanol zu Monomer bei der Mischpolymerisation von Vinylacetat und Natriumallylsulfonat

- Fortsetzung -

- 31 -

2523051

- Fortsetzung -

		Viskositätsveränderung mit Zeitablauf					Abhängigkeit von Scherrate (Viskosität)				
		Zeitablauf (Stunden)					Anzahl der Umdrehungen (je Minute)				
		2	6	12	24	36 h	6	12	30	60	120
		Sekunden					cP				
Beispiel 21	51	54	61	65	69		350	325	305	295	270
Beispiel 22	69	72	77	80	81		500	460	415	360	320
Beispiel 23	49	51	54	57	62		250	210	190	175	160
Beispiel 24	58	60	62	67	70		460	430	400	370	360
Beispiel 25	30	41	S	S	S		140	130	127	120	110
Kontrolle 6	S	S	S	S	S		Messung nicht durchführbar aufgrund einer Auf- trennung in Schichten				
Kontrolle 7	21	S	S	S	S						

"S" bedeutet Auftrennung in Schichten

Beispiel 26

Das in Beispiel 20 beschriebene Verfahren wurde wiederholt mit der Ausnahme, daß ein hydrolysiertes Vinylacetat-Natrium-2-methylallylsulfonatmischpolymerisat als Emulgierungsmittel verwendet wurde anstelle des hydrolysierten Vinylacetat-Natrium-allylsulfonatmischpolymerisats.

Die dabei erhaltenen Ergebnisse waren den nach Beispiel 20 erhaltenen Werten ähnlich.

Beispiel 27

Das gleiche Polymerisationsgefäß wie in Beispiel 20 wurde mit 320 Teilen Vinylacetat, 130 Teilen Methanol, 25 Teilen Wasser, 15 Teilen einer 30 %igen wässrigen Lösung von Natrium-äthylensulfonat und 2,8 Teilen Azobisisobutyronitril beschickt. Nach Durchführung der Polymerisation über einen Zeitraum von 3 Stunden und bei einer Temperatur von 30°C wurden 2,8 Teile der wässrigen Lösung des Natriumäthylensulfonats in das Gefäß gegeben und die Polymerisation wurde weitere 5 Stunden fortgesetzt. Man erhielt dadurch ein Vinylacetat-Natrium-äthylensulfonatmischpolymerisat, das 2,3 Mol-% Natriumäthylensulfonateinheiten enthielt. Das Mischpolymerisat wurde dann in herkömmlicher Weise hydrolysiert und man erhielt einen modifizierten Polyvinylalkohol, dessen Hydrolysegrad der Vinylacetateinheiten bei 98,5 Mol-% lag.

Bei Verwendung des so hergestellten Polyvinylalkohols wurde die Emulsion des Butadien-Styrolmischpolymerisats hergestellt und dann mit dem hydrolysierten Vinylacetat-Maleinsäuremischpolymerisat vermischt. Man erhielt dadurch die erfindungsgemäße wässrige Harzmischung in gleicher Weise wie in Beispiel 20.

- 36 -

Die dabei erhaltenen Ergebnisse waren ähnlich wie in Beispiel 20.

Beispiel 28 bis 35

Die gleiche Verfahrensweise wie in Beispiel 20 wurde wiederholt mit der Ausnahme, daß die in Tabelle 7 angegebenen Emulsionen verwendet wurden anstelle der Butadien-Styrolmischpolymerisatemulsion.

Die dabei erhaltenen Ergebnisse sind in der Tabelle 7 zusammengefasst.

- 34 -

Tabelle 7

Monomer		Polymerzu- sammen- setzung	Viskositätsveränderung mit Zeitablauf (Fallzeit)	Abhängigkeit von Scherrate (Viskosität)									
Art	Menge Teile			Anzahl der Umdrehungen (je Minute)									
				cP									
		moleares Ver- hältnis	Sekunden										
		2	6	12	24	36	6	12	30	60	120		
Beispiel 28	Butadien-1,3	1800	75,5	40	43	46	50	55	205	197	182	170	160
	Styrol	1100	22,5										
	Acrylsäure	100	2,0										
Beispiel 29	Butadien-1,3	1800	75,2										
	Styrol	1100	21,8	40	45	46	51	58	210	200	195	180	170
	Methacrylsäure	100	3,0										
Beispiel 30	Butadien-1,3	1800	59,0										
	Acrylonitril	1200	41,0	39	42	47	51	55	200	190	180	172	165
Beispiel 31	Butadien-1,3	1800	72,9	45	49	55	57	65	210	197	190	170	168
	Acrylonitril	600	9,5										
	Styrol	600	17,6										
Beispiel 32	Butadien-1,3	1800	57,3										
	Acrylonitril	1100	40,2	47	52	58	63	67	220	205	195	182	170
	Methacrylsäure	100	2,5										
Beispiel 33	Butadien-1,3	1800	73,0										
	Methylmethacrylat	1200	27,0	40	43	46	49	58	200	192	180	170	170
Beispiel 34	Butadien-1,3	1800	71,5										
	Methylmethacrylat	1100	26,0	45	50	53	59	66	230	215	200	190	184
Beispiel 35	Acrylsäure	100	2,5										
	Butadien-1,3	1800	58,7										
	Styrol	1200	41,3	45	49	52	57	63	205	195	185	176	168

2523051

- 35 -

Unter Verwendung der in den Versuchsbeispielen 28 bis 35 erhaltenen Harzmischung nach der Erfindung wurden Klarbeschichtungen und Pigmentbeschichtungen in der gleichen Weise wie in Beispiel 20 durchgeführt. Die dabei erhaltenen Ergebnisse waren den in Beispiel 20 erhaltenen Ergebnisse ähnlich.

Beispiele 36 bis 39.

Die gleiche Verfahrensweise wie in Beispiel 20 wurde wiederholt mit der Ausnahme, daß die in Tabelle 8 angeführten wasserlöslichen polymeren Materialien anstelle des hydrolysierten Vinylacetat-Maleinsäuremischpolymerisats verwendet wurden.

Die dabei erhaltenen Ergebnisse sind in der Tabelle 8 zusammengefasst.

- 36 -

Tabelle 8

Wasserlösliches polymeres Mate- rial	Art	Mischverhältnis *	Veränderung der Viskosität mit Zeitablauf (Fallzeit)					Abhängigkeit von der (Ab) Scherrate (Viskosität)				
			Zeitablauf (Stunden)					Anzahl der Umdrehungen (Umdrehungen je Minute)				
		Emulsion:Polymeres Material	2	6	12	24		6	12	30	60	
	-	Gewichtsverhältnis	Sekunden					cp				
Beispiel 36	Methylcellulose	3,5 : 6,5	85	35	89	92		2620	2410	2050	1970	
Beispiel 37	Carboxymethyl- cellulose	3,5 : 6,5	62	64	68	70		840	800	760	720	
Beispiel 38	Oxidierete Stärke	3,5 : 6,5	24	24	25	27		46	44	40	37	
Beispiel 39	Dextrin	3,5 : 6,5	39	40	41	43		81	76	72	68	

* "Mischverhältnis" bedeutet das Verhältnis des Feststoffgehaltes der Emulsion zum wasserlöslichen polymeren Material.

Der Feststoffgehalt der bei der Messung verwendeten Mischung liegt bei 7,5 % .

Patentansprüche:

- 37 -

2523051

509849/1005

P a t e n t a n s p r ü c h e

1. Wässrige Harzmischung, dadurch g e k e n n z e i c h n e t , daß sie im wesentlichen aus einer wässrigen Emulsion eines Acrylpolymerisat oder eines Butadienpolymerisats, die mittels Emulsionspolymerisierung von mindestens einem Acrylmonomer oder Butadienmonomer in einem wässrigen Medium in Gegenwart eines hydrolysierten Vinylacetat-Alkaliölfinsulfonatmischpolymerisat als Emulgierungsmittel hergestellt wird, das 0,5 bis 7 Mol-% Alkaliölfinsulfonateinheiten enthält und einen Hydrolysegrad der Vinylacetateinheiten von mindestens 65 Mol-% besitzt, und aus einem wasserlöslichen polymeren Material besteht, wobei das Gewichtsverhältnis des Feststoffgehaltes der Emulsion zu dem polymeren Material innerhalb eines Bereiches von 1 : 9 bis 9 : 1 liegt.

2. Wässrige Harzmischung nach Anspruch 1, dadurch g e k e n n z e i c h n e t , daß das Gewichtsverhältnis innerhalb des Bereiches von 2 : 8 bis 8 : 2 liegt.

3. Wässrige Harzmischung nach Anspruch 1, dadurch g e k e n n z e i c h n e t , daß das Monomer aus Methylacrylat, Äthylacrylat, Propylacrylat, Butylacrylat, 2-Äthylhexylacrylat, 2-Hydroxyäthylacrylat, Methylmethacrylat, Äthylmethacrylat, Propylmethacrylat, Butylmethacrylat, 2-Äthylhexylmethacrylat, 2-Hydroxyäthylmethacrylat, Acrylonitril, Methacrylonitril, Acrylamid, Methacrylamid, Acrylsäure, Methacrylsäure, N-Methylolacrylamid, N-Methylolmethacrylamid, Butadien-1,3, 2-Methylbutadien-1,3, 2,3-Dimethylbutadien-1,3 und/oder 2-Chlorobutadien-1,3 besteht.

- 3A -

4. Wässrige Harzmischung nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß das wasserlösliche polymere Material aus Polyvinylalkohol mit einem Hydrolysegrad von nicht weniger als 50 Mol-%, Stärke, Methylzellulose, Carboxymethylzellulose, Hydroxymethylzellulose, Hydroxyäthylzellulose, Polyäthylenoxid, Polyvinylpyrrolidon, Polyacrylsäure, Alkalisalze oder Ammoniumsalze der Polyacrylsäure, Polyacrylamid und/ oder Casein besteht.

5. Wässrige Harzmischung nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß das hydrolysierte Vinylacetat-Alkali-olefinsulfonatmischpolymerisat aus hydrolysiertem Vinylacetat-Alkaliäthylensulfonatmischpolymerisat, hydrolysiertem Vinylacetat-Alkaliäthylsulfonatmischpolymerisat und/oder hydrolysiertem Vinylacetat-Alkali-2-methylallylsulfonatmischpolymerisat besteht.

/